

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C01B 17/04, B01J 27/224</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/19019</b> (43) Date de publication internationale: 29 mai 1997 (29.05.97)
---	-----------	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01524

(22) Date de dépôt international: 20 novembre 1995 (20.11.95)

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF  
AQUITAINE PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf, 2, place  
de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PHILIPPE, André  
[FR/FR]; Lotissement de la Trinité, F-64300 Orthez (FR).  
SAVIN-PONCET, Sabine [FR/FR]; Chemin de Langles,  
F-64160 Buros (FR). NOUGAYREDE, Jean [FR/FR]; 13,  
rue du Professeur-J.-Monod, F-64000 Pau (FR). LEDOUX,  
Marc [FR/FR]; 11, rue d'Ussé, F-67000 Strasbourg  
(FR). PHAM HUU, Cuong [VN/FR]; 4, rue des Frères,  
F-67700 Saverne (FR). CROUZET, Claude [FR/FR]; 9, rue  
Chenonceaux, F-67000 Strasbourg (FR).(74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Aquitaine Production, Dept.  
Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense  
Cédex 45 (FR).(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KZ, NO, RU, TM, UA, US, UZ,  
brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD AND CATALYST FOR CATALYTICALLY OXIDISING A LOW CONCENTRATION OF H<sub>2</sub>S IN A GAS TO  
GIVE SULPHUR(54) Titre: PROCEDE ET CATALYSEUR POUR OXYDER EN SOUFRE PAR VOIE CATALYTIQUE L'H<sub>2</sub>S CONTENU EN FAIBLE  
CONCENTRATION DANS UN GAZ

(57) Abstract

H<sub>2</sub>S in a process gas is oxidised to sulphur by contacting it with an oxidation catalyst consisting of at least one metal and particularly a transition metal compound, or of the corresponding elemental metal, in combination with a silicon carbide carrier, at temperatures which, depending on the embodiment, may be higher than or well below the dew point of the resulting sulphur. The method is useful for removing H<sub>2</sub>S from various gases and recovering the H<sub>2</sub>S essentially in the form of sulphur.

(57) Abrégé

L'H<sub>2</sub>S du gaz à traiter est oxydé en soufre au contact d'un catalyseur d'oxydation consistant en au moins un composé d'un métal, notamment métal de transition, ou en le métal correspondant à l'état élémentaire, associé à un support en carbure de silicium, en opérant à des températures qui, selon la mise en oeuvre retenue, peuvent être supérieures ou bien inférieures au point de rosée du soufre formé. Application à l'élimination de l'H<sub>2</sub>S contenu dans des gaz d'origines diverses avec récupération de cet H<sub>2</sub>S essentiellement sous la forme de soufre.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE ET CATALYSEUR POUR OXYDER EN SOUFRE PAR VOIE CATALYTIQUE  
L'H<sub>2</sub>S CONTENU EN FAIBLE CONCENTRATION DANS UN GAZ

5 L'invention se rapporte à un procédé pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l'H<sub>2</sub>S contenu en faible concentration dans un gaz. Elle concerne encore un catalyseur pour la mise en oeuvre de ce procédé.

10 Pour récupérer l'H<sub>2</sub>S contenu en faible concentration, à savoir concentration inférieure à 20 % en volume et plus particulièrement comprise entre 0,001 % et 20 % et tout spécialement allant de 0,001 % à 10 % en volume, dans des gaz de provenances diverses, on peut faire appel, notamment, à des procédés mettant en oeuvre une oxydation catalytique  
15 directe de l'H<sub>2</sub>S en soufre selon la réaction  $H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow S + H_2O$ .

Dans de tels procédés, on fait passer le gaz à traiter renfermant l'H<sub>2</sub>S en mélange avec une quantité appropriée d'un gaz contenant de l'oxygène libre, par  
20 exemple, air, oxygène ou encore air enrichi en oxygène, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre en réalisant ce contact à des températures soit supérieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas le soufre formé est présent à l'état de vapeur dans le milieu réactionnel  
25 issu de la réaction, ou bien à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas ledit soufre se dépose sur le catalyseur, ce qui nécessite de régénérer périodiquement le catalyseur chargé de soufre par balayage au moyen d'un gaz non oxydant ayant une température comprise  
30 entre 200 °C et 500 °C.

En particulier, l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre à des températures supérieures au point de rosée du soufr , c'est-

à-dire à des températures supérieures à environ 180 °C, peut être réalisée au contact d'un catalyseur consistant en oxyde de titane (EP-A-0078690), en oxyde de titane renfermant un sulfate de métal alcalino-terreux (WO-A-8302068), en oxyde de titane renfermant de l'oxyde de nickel et éventuellement de l'oxyde d'aluminium (EP-A-0140045), en un oxyde du type oxyde de titane, oxyde de zirconium ou silice associé à un ou plusieurs composés de métaux de transition choisis parmi Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mo, W, Co et Ni, de préférence Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh, de préférence Pd (FR-A-2511663), ou encore en une alumine stabilisée thermiquement et associée à un ou plusieurs composés de métaux de transition tels que précités, notamment Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh (FR-A-2540092).

L'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre en opérant à des températures telles que le soufre formé se dépose sur le catalyseur peut être effectuée, quant à elle, au contact d'un catalyseur consistant, par exemple, en un ou plusieurs composés tels que sels, oxydes ou sulfures de métaux de transition, par exemple Fe, Cu, Cr, Mo, W, V, Co, Ni, Ag et Mn, en association avec un support de type alumine activée, bauxite, silice/alumine ou zéolithe (FR-A-2277877). On peut encore réaliser cette oxydation de l'H<sub>2</sub>S avec dépôt de soufre sur le catalyseur au contact d'un catalyseur consistant en une phase catalytique choisie parmi les oxydes, sels ou sulfures des métaux V, Mo, W, Ni et Co associée à un support en charbon actif (demande de brevet français n° 9302996 du 16.03.1993).

Les catalyseurs tels que précités constitués d'une phase catalytique à base d'au moins un oxyde, sel ou sulfure d'un métal de transition associée à un support consistant en au moins un matériau choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, la silice, les zéolithes, les mélanges silice/alumine, les mélanges silice/oxyde de titane et le charbon actif, qui sont utilisés pour l'oxydation catalytique de l'H<sub>2</sub>S en soufre, présentent encore certaines

insuffisances à l'usage prolongé. En particulier, les catalyseurs dont le support est à base d'alumine sont susceptibles d'évoluer dans le temps par sulfatation. En ce qui concerne les catalyseurs dont le support consiste en charbon actif, des précautions doivent être prises lors de leur mise en oeuvre pour éviter la combustion du support. De plus, pour ces divers catalyseurs, la phase catalytique imprégnant le support a tendance à migrer dans la maille du support, ce qui rend difficile voire même souvent impossible la récupération du métal de la phase catalytique dans le catalyseur usé. Enfin, les catalyseurs précités ont une conductibilité thermique médiocre, ce qui ne permet pas de réaliser un contrôle efficace de la température au sein des lits catalytiques les contenant par un échange thermique avec un fluide de refroidissement.

On a maintenant trouvé que l'on pouvait remédier aux inconvénients des catalyseurs du type mentionné plus haut utilisés pour l'oxydation catalytique de l' $H_2S$  en soufre et ainsi obtenir un procédé conduisant à une sélectivité améliorée en soufre se maintenant d'une manière durable dans le temps, en constituant le support de ces catalyseurs en carbure de silicium.

Le support en carbure de silicium, contrairement à un support d'alumine, n'est pas sujet à la sulfatation et, à la différence d'un support en charbon actif, n'est pas combustible. De plus, on n'observe pas de migration de la phase catalytique dans la maille du support en carbure de silicium, ce qui rend possible la récupération des métaux de la phase catalytique lorsque le catalyseur est usé, une telle possibilité revêtant une importance particulière dans le cas où la phase catalytique renferme des substances nocives telles que des composés de nickel. Enfin, le support en carbure de silicium possède une bonne conductibilité thermique, ce qui notamment pour une utilisation du catalyseur en lits catalytiques refroidis permet d'obtenir

L'invention a donc pour objet un procédé pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l' $H_2S$  contenu en faible concentration dans un gaz, ledit procédé étant du type dans lequel on fait passer ledit gaz renfermant  $H_2S$  avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire  $O_2 : H_2S$  allant de 0,05 à 10, au contact d'un catalyseur d'oxydation sélective de l' $H_2S$  en soufre constitué d'une phase catalytiquement active associée à un support, ladite phase active renfermant au moins un métal se présentant sous la forme d'un composé de métal ou/et à l'état élémentaire, et il se caractérise en ce que ledit support consiste en carbure de silicium.

En particulier, la phase active associée au support en carbure de silicium pour constituer le catalyseur d'oxydation selon l'invention consiste avantageusement en au moins un métal de transition tel que nickel, cobalt, fer, cuivre, argent, manganèse, molybdène, chrome, titane, tungstène et vanadium, ledit métal se présentant sous la forme d'oxyde, de sulfure ou de sel ou/et à l'état élémentaire. Ladite phase active, comptée en poids de métal, représente le plus souvent 0,1 à 20 %, plus particulièrement 0,2 à 15 % et plus spécialement 0,2 à 7 % du poids du catalyseur d'oxydation. Le support en carbure de silicium constitue avantageusement au moins 40 % et plus particulièrement au moins 50 % du poids du catalyseur d'oxydation.

La surface spécifique du catalyseur d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre peut varier assez largement selon les conditions de mise en oeuvre du procédé d'oxydation. Avantageusement, ladite surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'absorption d'azote à la température de l'azote liquide (norme NF X 11-621), peut représenter 2  $m^2/g$  à 600  $m^2/g$  et plus spécialement de 10  $m^2/g$  à 300  $m^2/g$ .

Le catalyseur d'oxydation peut être préparé en faisant appel aux diverses méthodes connues pour incorporer un ou plusieurs composés métalliques à un solide divisé constituant un support de catalyseur. En particulier, en

silicium, se présentant sous la forme de poudre, de pastilles, d granulés, d'extrudés ou autres formes d'agglomérés, au moyen d'une solution ou d'un sol, dans un solvant tel que l'eau, du ou des composés métalliques  
5 désirés, puis séchage du support imprégné et calcination du produit séché à des températures pouvant aller de 250 °C à 500 °C, en opérant ou non en atmosphère inerte. Le catalyseur calciné peut être soumis à un traitement de réduction sous hydrogène, par exemple entre 200°C et 500°C,  
10 pour faire passer à l'état élémentaire le métal du composé métallique présent dans sa phase active. On peut encore envisager de préparer le catalyseur en opérant de manière à insérer des atomes métalliques catalytiquement actifs tels que précités dans la maille cristalline du carbure de  
15 silicium.

Le carbure de silicium utilisé pour constituer le support du catalyseur d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre, peut consister en l'un quelconque des carbures de silicium connus sous réserve qu'il présente les caractéristiques requises de  
20 surface spécifique, à savoir une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote, allant de 2 m<sup>2</sup>/g à 600 m<sup>2</sup>/g, plus spécialement de 10 m<sup>2</sup>/g à 300 m<sup>2</sup>/g.

En particulier, ledit carbure de silicium peut être préparé en faisant appel à l'une quelconque des techniques,  
25 qui sont décrites dans les citations EP-A-0313480 (correspondant à US-A-4914070), EP-A-0440569, EP-A-0511919, EP-A-0543751 et EP-A-0543752.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre utilisé pour l'oxydation, en soufre, de l'H<sub>2</sub>S contenu dans le gaz à  
30 traiter est généralement de l'air, bien qu'il soit possible d'employer de l'oxygène pur, de l'air enrichi en oxygène ou encore des mélanges, en proportions variées, d'oxygène et d'un gaz inerte autre que l'azote.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre et le gaz à  
35 traiter renfermant de l'H<sub>2</sub>S p uvent être amenés séparément au contact du catalyseur d'oxydation. Toutefois, en vue

tout d'abord le gaz à traiter renfermant l' $\text{H}_2\text{S}$  avec le gaz renfermant de l'oxygène libre et d'amener le mélange ainsi réalisé au contact du catalyseur d'oxydation.

5 Comme indiqué plus haut, le gaz renfermant de l'oxygène libre est utilisé en quantité propre à fournir un rapport molaire  $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{S}$  allant de 0,05 à 10, plus particulièrement de 0,1 à 7 et tout spécialement de 0,2 à 4 dans le milieu réactionnel arrivant au contact du catalyseur d'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$  en soufre.

10 Les temps de contact du milieu réactionnel gazeux avec le catalyseur d'oxydation peuvent aller de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 12 secondes, ces valeurs étant données dans les conditions normales de pression et de température.

15 Le procédé d'oxydation catalytique de l' $\text{H}_2\text{S}$  en soufre selon l'invention peut être mis en oeuvre à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé au cours de la réaction d'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$ , ledit soufre étant alors présent sous la forme de vapeur dans le milieu réactionnel  
20 qui se trouve au contact du catalyseur et que l'on recueille à la sortie de la zone d'oxydation catalytique. On peut encore mettre en oeuvre le procédé d'oxydation selon l'invention en opérant à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé au cours de la réaction  
25 d'oxydation, ledit soufre se déposant alors sur le catalyseur et l'effluent gazeux recueilli à la sortie de la zone d'oxydation étant substantiellement exempt de soufre. Avantageusement, on peut choisir les températures de mise en oeuvre du procédé selon l'invention entre 30 °C et 1000 °C.  
30 Pour une mise en oeuvre du procédé à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé, on choisit des températures comprises entre 180 °C et 1000 °C et plus spécialement entre 200 °C et 900 °C. Pour une mise en oeuvre du procédé à des températures inférieures au point de rosée  
35 du soufre formé, on choisit des températures dans l'intervalle 30 °C à 180 °C et plus particulièrement dans l'intervalle 80 °C à 160 °C, qui encadre le domaine de solidification du soufre aux alentours de 120 °C.



Préalablement à la phase de mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, le catalyseur d'oxydation selon l'invention et en particulier le catalyseur d'oxydation dont la phase active renferme du nickel, peut subir une  
5 activation par mise en contact dudit catalyseur avec du soufre élémentaire, en quantité représentant un léger excès, par exemple excès pouvant aller jusqu'à 300 % molaire, par rapport à la quantité stoechiométrique correspondant à une sulfuration maximale du métal de la phase active du  
10 catalyseur, ladite mise en contact étant réalisée sous atmosphère inerte, par exemple atmosphère d'hélium ou d'argon, à des températures comprises entre 250°C et 400°C et pendant une durée suffisante, le plus souvent entre 1 heure et 4 heures, pour obtenir une sulfuration maximale du  
15 métal de la phase active du catalyseur.

Le catalyseur selon l'invention, notamment catalyseur au nickel, activé initialement comme indiqué ci-dessus, permet d'obtenir un taux de conversion de l'H<sub>2</sub>S en soufre égal à 100 % dès le démarrage de l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S  
20 par l'oxygène du gaz renfermant de l'oxygène libre.

Le catalyseur selon l'invention et tout particulièrement le catalyseur au nickel, peut encore faire l'objet d'une activation initiale équivalente à l'activation au soufre élémentaire décrite plus haut, par mise en contact  
25 dudit catalyseur avec un mélange gazeux d'H<sub>2</sub>S et d'un gaz inerte, en opérant à des températures comprises entre 250°C et 400°C pendant une durée suffisante, en général comprise entre 1 heure et 15 heures, pour réaliser une sulfuration maximale du métal de la phase active du catalyseur, ledit  
30 mélange gazeux pouvant renfermer notamment entre 0,2 % et 30 % ou plus d'H<sub>2</sub>S en volume. En particulier, le mélange gazeux renfermant H<sub>2</sub>S, utilisé pour l'activation initiale du catalyseur d'oxydation, peut être constitué du gaz à traiter, lorsque ce dernier ne renferme pas, outre H<sub>2</sub>S, de  
35 composantes susceptibles de réagir, aux températures d'activation, avec la phase active du catalyseur.

Le gaz renfermant de l'H<sub>2</sub>S en faible concentration, que l'on traite par le procédé selon l'invention, peut avoir

des origines diverses. En particulier, un tel gaz peut être un gaz naturel à faible teneur en  $H_2S$  ou encore un gaz provenant de la gazéification du charbon ou des huiles lourdes, voire même un gaz résultant de l'hydrogénation d'un gaz résiduaire, par exemple un gaz résiduaire d'usine à soufre, renfermant des composés soufrés tels que  $SO_2$ , mercaptans, COS,  $CS_2$  convertibles en  $H_2S$  sous l'action de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau, ou bien encore un gaz résultant du traitement, au contact d'un catalyseur CLAUS susceptible de promouvoir la réaction de formation de soufre entre  $H_2S$  et  $SO_2$ , d'un effluent gazeux renfermant  $H_2S$  et  $SO_2$  dans un rapport molaire  $H_2S : SO_2$  supérieur à 2 : 1 et tel que ledit gaz résultant contienne surtout  $H_2S$  et pas ou très peu de  $SO_2$  comme composés soufrés. Le procédé selon l'invention peut s'appliquer au traitement de gaz renfermant  $H_2S$  en concentration comprise entre 0,001 % et 25 % en volume et plus spécialement allant de 0,01 % à 20 % en volume. Le gaz à traiter peut encore renfermer des composés organiques du soufre tels que mercaptans, COS,  $CS_2$ , en concentration globale pouvant aller jusqu'à environ 1 % en volume. On pourrait, en utilisant le procédé selon l'invention, traiter des gaz renfermant  $H_2S$  en concentration supérieure à 25 % en volume, toutefois dans ce cas on utilise de préférence les procédés conventionnels de production de soufre comportant une étape de réaction thermique.

Le gaz renfermant  $H_2S$ , que l'on soumet à l'oxydation au contact du catalyseur à support de carbure de silicium, peut être exempt d'eau ou substantiellement exempt d'eau ou au contraire renfermer une quantité d'eau plus ou moins grande. Ainsi, on peut traiter selon l'invention un gaz renfermant  $H_2S$  qui a une teneur en eau pouvant aller de 0 % à environ 50 % en volume. Avantageusement, lorsque la réaction d'oxydation du gaz renfermant  $H_2S$ , au contact d'un catalyseur selon l'invention, tout particulièrement catalyseur au nickel, à support de carbure de silicium, est mise en oeuvre à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé par l'oxydation et plus

particulièrement à des températures inférieures au point de fusion du soufre, la présence, dans le gaz à traiter renfermant  $H_2S$ , d'une quantité d'eau allant de 10 % à 50 % en volume et plus spécialement de 15 % à 30 % en volume permet d'augmenter substantiellement la durée pendant laquelle l'efficacité du catalyseur se maintient à un niveau optimal.

Lorsque l'on met en oeuvre le procédé selon l'invention aux températures comprises entre 180 °C et 1000 °C et plus particulièrement entre 200 °C et 900 °C, la mise en contact du gaz à traiter avec le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium peut être réalisée dans une zone unique d'oxydation renfermant le catalyseur d'oxydation, surtout lorsque la teneur en  $H_2S$  du gaz à traiter n'est pas supérieure à 5 % en volume environ, ou bien dans une pluralité de zones d'oxydation disposées en série renfermant chacune le catalyseur d'oxydation, surtout lorsque la teneur en  $H_2S$  du gaz à traiter est supérieure à 5 % en volume environ, ladite zone unique d'oxydation ou chacune des zones de la pluralité de zones d'oxydation opérant à des températures comprises dans les intervalles précités. Chacune des zones d'oxydation travaille dans le domaine de températures correspondant à une sélectivité sensiblement optimale du catalyseur pour la formation de soufre.

A la sortie de la zone unique d'oxydation ou de chacune des zones de la pluralité de zones d'oxydation en série, on recueille un effluent gazeux chargé de soufre vapeur, lequel effluent gazeux, avant tout traitement subséquent d'élimination de l' $H_2S$ , est amené à passer dans une zone de séparation du soufre dans laquelle il est débarrassé de la plus grande partie du soufre qu'il contient par condensation. Lorsque le gaz renfermant  $H_2S$  est traité par passage dans une pluralité de zones d'oxydation en série renfermant le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium, on oxyde en soufre dans chacune desdites zones seulement une fraction de l' $H_2S$  contenu dans le gaz à

en mélange avec ledit gaz amené à cette zone, la quantité appropriée du gaz renfermant de l'oxygène libre pour réaliser cette oxydation en soufre. La quantité d'H<sub>2</sub>S soumise à l'oxydation en soufre dans chacune des zones, qui  
5 représente une fraction de la quantité totale d'H<sub>2</sub>S dans le gaz à traiter, est comprise avantageusement entre 2 % et 5 % en volume du gaz à traiter et le nombre de zones catalytiques d'oxydation est choisi pour que le gaz à traiter arrivant à la zone catalytique finale renferme au  
10 plus 5 % d'H<sub>2</sub>S en volume.

Si besoin est, l'effluent gazeux, que l'on recueille en sortie de la zone unique d'oxydation ou en sortie de la zone finale de la pluralité de zones d'oxydation en série, dans la mise en oeuvre aux températures supérieures au point  
15 de rosée du soufre formé, peut être soumis à un traitement complémentaire de purification après séparation du soufre qu'il contient éventuellement, ledit traitement dépendant de la nature des composés soufrés gazeux restant dans l'effluent.

20 La mise en oeuvre du procédé selon l'invention aux températures supérieures au point de rosée du soufre formé peut constituer, en particulier, l'étape d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S des procédés d'élimination de composés soufrés contenus dans un gaz résiduaire décrits dans les citations  
25 FR-A-2589141 et FR-A-2589082 ou l'étape d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S du procédé de traitement de gaz acide décrit dans la citation FR-A-2589140. Ladite mise en oeuvre peut également former l'étape d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre en stoechiométrie CLAUS utilisée dans les procédés du type  
30 décrit dans la citation FR-A-2511663 ou la citation FR-A-2540092, lesquels procédés consistent à mettre en contact un gaz ayant un ten ur en H<sub>2</sub>S inférieure à 25 % en volume, en opérant à température élevée, c'est-à-dire entre 200°C et 1000°C et plus particulièrement entr 350°C et 900°C, et en  
35 présence d'un catalyseur d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S, avec une quantité contrôlée d'un gaz renfermant de l'oxygène libre pour former un effluent gazeux cont nant H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub> dans un rapport molaire H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub> sensiblement égal à 2:1 ainsi qu'une

certaine proportion de soufre, puis à amener ledit effluent gazeux, après refroidissement et éventuellement séparation du soufre qu'il contient, au contact d'un catalyseur CLAUS pour former une nouvelle quantité de soufre, ledit catalyseur CLAUS étant disposé dans un convertisseur catalytique unique ou dans une pluralité de convertisseurs catalytiques, par exemple deux ou trois, en série.

Lorsque l'on met en oeuvre le procédé selon l'invention à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé au cours de la réaction d'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$ , c'est-à-dire aux températures dans l'intervalle  $30^\circ\text{C}$  à  $180^\circ\text{C}$  et plus particulièrement dans l'intervalle  $80^\circ\text{C}$  à  $160^\circ\text{C}$ , la mise en contact du gaz à traiter, qui dans cette forme de mise en oeuvre renferme de préférence moins de 5 % d' $\text{H}_2\text{S}$  en volume et tout particulièrement moins de 2 % d' $\text{H}_2\text{S}$  en volume, avec le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium conduit à la formation de soufre qui se dépose sur le catalyseur.

Si la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  ou/et la température du gaz à traiter renfermant  $\text{H}_2\text{S}$  amené au contact du catalyseur d'oxydation, sont telles que, du fait de la forte exothermicité de la réaction  $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , la température du milieu réactionnel, à l'issue de l'oxydation, est susceptible de dépasser la limite de température au-delà de laquelle la réaction ne présente plus la sélectivité recherchée, on évacue les calories dégagées par ladite réaction en soumettant le catalyseur à un refroidissement, par toute méthode connue. On peut par exemple, réaliser ce refroidissement à l'aide d'un fluide froid circulant en échange indirect de chaleur avec ledit catalyseur au sein de ce dernier. On peut encore opérer en plaçant le catalyseur dans un réacteur tubulaire constitué de tubes disposés dans une calandre avec, par exemple, le catalyseur présent dans les tubes et un fluide froid circulant entre les tubes côté calandre. On peut également effectuer l'oxydation catalytique dans un réacteur à plusieurs étages de catalyseur avec refroidissement du milieu réactionnel entre

un fluide froid, l'échange de chaleur ayant lieu à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur d'oxydation.

Si le gaz à traiter renferme en plus d' $H_2S$  une quantité importante d'eau, par exemple supérieure à 10 % en volume, les températures d'oxydation de l' $H_2S$  en soufre inférieures au point de rosée du soufre formé lors de l'oxydation sont choisies de préférence pour être supérieures au point de rosée de l'eau contenue dans le gaz à traiter.

Au cours de l'oxydation de l' $H_2S$  en soufre aux températures inférieures au point de rosée du soufre formé, le catalyseur d'oxydation se charge progressivement en soufre. Périodiquement, on procède à la régénération du catalyseur chargé de soufre par balayage dudit catalyseur à l'aide d'un gaz non oxydant en opérant à des températures comprises entre 200 °C et 500 °C et de préférence entre 230 °C et 450 °C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à une température inférieure au point de rosée du soufre pour une nouvelle mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz ayant une température appropriée inférieure à 180 °C.

Le gaz de balayage, utilisé pour la régénération du catalyseur chargé de soufre, peut être tel que méthane, azote,  $CO_2$  ou mélanges de tels gaz ou peut encore consister en une fraction du courant gazeux issu de l'étape d'oxydation ou en une fraction du gaz à traiter. Le gaz de balayage utilisé pour la régénération précitée peut éventuellement contenir une certaine proportion d'un composé réducteur gazeux tel que, par exemple,  $H_2$ ,  $CO$ , ou  $H_2S$ , au moins au cours de la phase finale de la régénération, c'est-à-dire après la vaporisation de la plus grande partie du soufre déposé sur le catalyseur d'oxydation.

La mise en oeuvre de la réaction d'oxydation selon l'invention aux températures inférieures au point de rosée du soufre formé, peut être réalisée dans une zone unique

d'oxydation et en phase de régénération/refroidissement. Une telle mise en oeuvre est retenue lorsque le gaz à traiter renferme peu d'H<sub>2</sub>S et que, de ce fait, la régénération du catalyseur est peu fréquente. Avantageusement, la mise en oeuvre de la réaction catalytique est réalisée dans une pluralité de zones d'oxydation renfermant chacune le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium, qui opèrent de telle sorte que l'une au moins desdites zones opère en phase de régénération/refroidissement, tandis que les autres zones sont en phase d'oxydation catalytique. On peut encore opérer en ayant une ou plusieurs zones en phase de réaction d'oxydation, au moins une zone en phase de régénération et au moins une zone en phase de refroidissement.

Le gaz utilisé pour la régénération du catalyseur d'oxydation circule de préférence en circuit fermé à partir d'une zone de chauffage, en passant successivement par la zone catalytique en cours de régénération et une zone de refroidissement, dans laquelle la majeure partie du soufre présent dans ledit gaz est séparée par condensation, pour revenir à la zone de chauffage. Bien entendu, le gaz de régénération peut également circuler en circuit ouvert.

Le gaz utilisé pour le refroidissement du catalyseur d'oxydation régénéré est du même type que celui employé pour la régénération du catalyseur chargé de soufre. Ledit gaz peut éventuellement contenir de l'oxygène dans une proportion inférieure ou égale à celle utilisée en phase d'oxydation catalytique. Les circuits de gaz de régénération et de gaz de refroidissement peuvent être indépendants l'un de l'autre. Toutefois, selon un mode de réalisation, le circuit de gaz de régénération, défini plus haut, peut également comporter une dérivation reliant la sortie de sa zone de refroidissement à l'entrée de la zone en cours de régénération en bippassant sa zone de chauffage, ce qui

Le mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre, aux températures inférieures au point de rosée du soufre formé lors de l'oxydation, peut avantageusement constituer l'étape  
5 d'oxydation catalytique de l'H<sub>2</sub>S qui fait suite à l'étape de réaction CLAUS à température inférieure à 180 °C dans le procédé de désulfuration de gaz contenant de l'H<sub>2</sub>S décrit dans la citation FR-A-2277877.

L'invention est illustrée par les exemples suivants  
10 donnés à titre non limitatif.

#### EXEMPLE 1

On traitait un gaz constitué, en volume, de 1 % d'H<sub>2</sub>S, 5 % d'H<sub>2</sub>O et 94 % de CO<sub>2</sub> en opérant à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé, avec  
15 utilisation d'un catalyseur consistant en un support de carbure de silicium imprégné d'un composé du fer et d'un composé du chrome et renfermant, comptés en poids de métal par rapport au poids du catalyseur, 3,2 % de fer et 0,35 % de chrome.

La préparation du catalyseur était réalisée comme  
20 suit. On imprégnait tout d'abord des grains de carbure de silicium, ayant une granulométrie comprise entre 0,8 mm et 1 mm et une surface spécifique BET de 78 m<sup>2</sup>/g, au moyen d'une solution d'un composé du fer et d'un composé du chrome en  
25 concentrations propres à fournir les quantités désirées de fer et de chrome dans le catalyseur résultant. Le produit imprégné obtenu était séché à température ambiante pendant 40 heures, puis à 120 °C pendant 50 heures et ensuite soumis à une calcination à 500 °C pendant 20 heures pour produire  
30 le catalyseur.

Le catalyseur obtenu renfermait, comme indiqué plus haut, 3,2 % en poids de fer et 0,35 % en poids de chrome et présentait une surface spécifique BET égale à 77 m<sup>2</sup>/g.

Le traitement du gaz renfermant H<sub>2</sub>S était effectué  
35 dans un réacteur catalytique à lit fixe renfermant 1,1 m<sup>3</sup> de



conduit d'amenée des gaz comportait un piquage pour l'injection d'air à titre de gaz renfermant de l'oxygène libre et était en outre équipé d'un échangeur indirect de chaleur fonctionnant en réchauffeur, monté entre le piquage d'injection d'air et l'entrée du réacteur. Le conduit de  
5 sortie des gaz était équipé d'un condenseur à soufre refroidi par circulation de vapeur d'eau. Le passage des gaz de l'entrée à la sortie du réacteur se faisait à travers le lit de catalyseur.

10 Le gaz à traiter, introduit par le conduit d'amenée des gaz avec un débit de  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  et une température de  $40^\circ\text{C}$ , recevait, par le piquage, une addition d'air correspondant à un débit de  $29 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , cet air étant injecté à température ambiante. Le mélange de gaz à traiter et  
15 d'air, dans lequel le rapport molaire  $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{S}$  était égal à 0,6, était amené à une température de  $180^\circ\text{C}$ , par passage dans le réchauffeur, puis injecté dans le réacteur à cette température. Le temps de contact dudit mélange avec le catalyseur contenu dans le réacteur était égal à 4 secondes.

20 L'effluent gazeux sortant du réacteur, par le conduit d'évacuation des gaz, ne renfermait plus d'oxygène libre, ni d' $\text{H}_2\text{S}$  et possédait une température de  $240^\circ\text{C}$ . Cet effluent était refroidi à environ  $130^\circ\text{C}$  dans le condenseur pour en séparer le soufre qu'il contenait.

25 La conversion de l' $\text{H}_2\text{S}$  était totale et la sélectivité en soufre était égale à 92 %.

#### EXEMPLE 2

On traitait un effluent gazeux résiduaire renfermant, en volume, 0,8 % d' $\text{H}_2\text{S}$  comme seul composé soufré  
30 et obtenu par hydrogénation/hydrolyse d'un gaz résiduaire d'une usine à soufre CLAUS dans laquelle on traitait un gaz acide renfermant 70 % d' $\text{H}_2\text{S}$  en volume.

Le traitement dudit effluent gazeux était réalisé à température inférieure au point de rosée du soufre formé par  
35 l'oxydation dudit  $\text{H}_2\text{S}$  et en faisant appel à un catalyseur consistant en carbure de silicium imprégné d'un composé d'élément du groupe du nickel, ledit

Ledit catalyseur était obtenu par imprégnation de grains de carbure de silicium microporeux à l'aide d'une quantité appropriée d'acétate de nickel en solution aqueuse, puis séchage à 100 °C du produit imprégné et enfin  
5 calcination du produit séché à 300 °C pendant 3 heures. Les grains de carbure de silicium, d'un diamètre moyen de 1 mm, présentait une surface spécifique BET de 240 m<sup>2</sup>/g.

On opérait dans une installation constituée de deux réacteurs d'oxydation catalytique montés en parallèle,  
10 chaque réacteur présentant une entrée et une sortie séparées par un lit fixe du catalyseur précité. Lesdits réacteurs étaient agencés, en outre, de telle sorte qu'alternativement, par l'intermédiaire de vannes commutables par une horloge, l'un des réacteurs opérait en  
15 phase de réaction, c'est-à-dire avait son entrée reliée à un conduit d'amenée des gaz, sur lequel était monté un échangeur indirect de chaleur et, en aval de l'échangeur, un piquage d'injection d'air, et sa sortie connectée à un conduit d'évacuation des gaz, et l'autre réacteur opérait en  
20 phase de régénération/refroidissement, c'est-à-dire était disposé dans un circuit de régénération/refroidissement équipé de moyens pour assurer la circulation d'un gaz de balayage à travers le réacteur d'oxydation depuis un réchauffeur jusqu'à un condenseur à soufre et retour audit  
25 réchauffeur et pour faire circuler ensuite un gaz froid, de même composition que le gaz de régénération, à travers le réacteur ayant subi la régénération.

L'effluent gazeux à traiter arrivait par le conduit d'amenée des gaz avec un débit égal à 940 kmoles/h et était  
30 porté à une température de 90 °C dans l'échangeur monté sur ledit conduit, puis il était additionné, par le piquage, de 44 kmoles/h d'air ambiant. Le mélange obtenu pénétrait dans le réacteur en phase d'oxydation avec un température sensiblement égal à 90 °C. Le temps de contact du mélange gazeux, passant dans le réacteur en phase de réaction  
35 d'oxydation, avec la couche de catalyseur contenue dans ledit réacteur était égal à 10 second s. Le taux d

d'oxydation, était égal à 100 %. A la sortie dudit réacteur, on évacuait un courant gazeux ayant une température d'environ 140 °C et renfermant 160 vpm de SO<sub>2</sub>, ledit courant gazeux étant acheminé vers un incinérateur avant son rejet à l'atmosphère.

Dans le réacteur opérant en phase de régénération/refroidissement, on injectait un gaz de balayage aux fins de régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, ledit gaz de balayage consistant en azote et étant injecté dans ledit réacteur avec une température comprise entre 250 °C et 350 °C et un débit égal à 10 000 Nm<sup>3</sup>/h. A l'issue de la phase de régénération du catalyseur, la température du gaz de balayage était abaissée à environ 125 °C et l'on poursuivait le balayage avec le gaz de balayage refroidi jusqu'à ce que le lit de catalyseur régénéré atteigne sensiblement ladite température. A la régénération sous azote, on récupère la totalité du soufre déposé sur le catalyseur.

Les réacteurs d'oxydation opéraient alternativement pendant 30 heures en phase de réaction et pendant 30 heures, dont 10 heures de refroidissement, en phase de régénération/refroidissement.

L'usine à soufre, incorporant le procédé selon l'invention pour traiter les gaz résiduaux produits par ladite usine et hydrogénés préalablement au traitement selon l'invention, avait un rendement global en soufre de 99,9 % sur une période de plusieurs mois.

### EXEMPLE 3

On traitait un gaz acide pauvre en H<sub>2</sub>S, ledit gaz étant constitué, en volume, de 95,5 % de CO<sub>2</sub>, 4 % d'H<sub>2</sub>O et 0,5 % d'H<sub>2</sub>S.

Le traitement dudit gaz acide était réalisé à température inférieure au point de rosée du soufre produit par l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S de ce gaz acide en opérant dans une installation similaire à celle utilisée dans l'exemple 2 et en faisant appel à un catalyseur consistant en carbure de silicium, renfermant en poids 4 % de nickel et présentant une surface spécifique BET égale à 210 m<sup>2</sup>/g. Ce catalyseur

était préparé comme décrit dans l'exemple 2 et après sa calcination il était soumis à une réduction sous un courant d'hydrogène à 400°C pendant 10 heures.

Le gaz acide pauvre à traiter arrivait par le conduit d'amenée des gaz avec un débit égal à 2241 Nm<sup>3</sup>/h et une température d'environ 30 °C et était porté à une température de 80 °C dans l'échangeur monté sur ledit conduit, puis il était additionné, par le piquage, de 89,6 Nm<sup>3</sup>/h d'air porté à 80 °C. Le mélange obtenu pénétrait dans le réacteur en phase d'oxydation avec une température sensiblement égale à 80 °C. Le temps de contact du mélange gazeux, passant dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, avec la couche de catalyseur contenue dans ledit réacteur était égal à 10 secondes. Le taux de conversion de l'H<sub>2</sub>S, dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, était égal à 100 %. A la sortie dudit réacteur, on évacuait un courant gazeux ayant une température d'environ 105 °C et renfermant moins de 100 vpm de SO<sub>2</sub>, ledit courant gazeux étant acheminé vers un incinérateur avant son rejet à l'atmosphère.

Dans le réacteur opérant en phase de régénération/refroidissement, on injectait un gaz de balayage consistant en azote aux fins de régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, puis de refroidissement du catalyseur régénéré, en opérant comme indiqué dans l'exemple 2. A la régénération sous azote, on récupère la totalité du soufre déposé sur le catalyseur.

Les réacteurs d'oxydation opéraient alternativement pendant 30 heures en phase de réaction et pendant 30 heures, dont 10 heures de refroidissement, en phase de régénération/refroidissement.

#### EXEMPLE 4

On traitait un gaz acide renfermant, en volume, 20 % d'H<sub>2</sub>S, 8 % d'eau et 72 % de CO<sub>2</sub> par un procédé comportant une étape d'oxydation catalytique en stoechiométrie CLAUS

CLAUS réalisée en deux stades

On opérait dans une installation comportant les éléments suivants :

- un réacteur d'oxydation à lit fixe renfermant un catalyseur d'oxydation suivant l'invention, ledit réacteur  
5 étant muni d'un conduit d'amenée du mélange de gaz acide et d'air et d'un conduit d'évacuation de l'effluent de l'oxydation ;

- un échangeur indirect de chaleur gaz/gaz dont l'un des circuits d'échange est monté en série sur le conduit  
10 d'amenée du mélange de gaz acide et d'air et l'autre circuit d'échange est en série avec le conduit d'évacuation de l'effluent de l'oxydation ;

- un convertisseur catalytique primaire à lit fixe, qui renferme un catalyseur CLAUS sous la forme d'extrudés de  
15 3 mm de diamètre consistant en oxyde de titane renfermant 10 % en poids de sulfate de calcium, et dont l'entrée est connectée au conduit d'évacuation de l'effluent d'oxydation à travers le circuit d'échange convenable de l'échangeur de chaleur ;

- une batterie de conversion catalytique comprenant deux convertisseurs catalytiques secondaires et un condenseur à soufre refroidi à la vapeur d'eau, dans laquelle, d'une part, chacun desdits convertisseurs secondaires renferme un catalyseur CLAUS consistant en une  
25 alumine activée sous la forme de billes de 4 à 6 mm de diamètre et, d'autre part, les convertisseurs secondaires et le condenseur à soufre sont disposés de telle sorte que la sortie du convertisseur primaire soit commutable alternativement à l'entrée de l'un ou l'autre desdits  
30 convertisseurs secondaires et que ces derniers soient reliés en série à travers le condenseur à soufre ; et

- un incinérateur catalytique dont l'entrée est connectée à la sortie de la batterie de conversion catalytique et la sortie à une cheminée ouverte à  
35 l'atmosphère, cet incinérateur utilisant un catalyseur

Le catalyseur d'oxydation utilisé dans l'étape d'oxydation en stoechiométrie CLAUS consistait en un support de carbure de silicium imprégné d'un composé du fer et renfermant 4,6 % en poids de fer par rapport au poids total du catalyseur.

La préparation du catalyseur était réalisée comme suit. On imprégnait tout d'abord des grains de carbure de silicium, ayant une granulométrie comprise entre 0,8 mm et 1 mm et une surface spécifique BET de 78 m<sup>2</sup>/g, au moyen d'une solution aqueuse de sulfate de fer en concentration propre à fournir la quantité désirée de fer dans le catalyseur résultant. Le produit imprégné obtenu était séché et calciné comme indiqué dans l'exemple 1.

Le catalyseur obtenu renfermait, comme indiqué plus haut, 4,6 % en poids de fer et présentait une surface spécifique BET égale à 76 m<sup>2</sup>/g.

Le gaz acide arrivant avec un débit de 1000 Nm<sup>3</sup>/h (conditions standards), était additionné de 285,6 Nm<sup>3</sup>/heure d'air, et le mélange gazeux obtenu était préchauffé à une température de 200°C, par passage dans l'échangeur de chaleur, puis injecté dans le réacteur d'oxydation. Le temps de contact entre le mélange gazeux et le catalyseur d'oxydation était égal à 2 secondes (conditions standards) et la température au sein du lit catalytique s'élevait jusqu'à 800°C.

L'effluent du réacteur d'oxydation renfermait H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub> dans un rapport molaire H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub> égal à 2:1, ainsi que 6 v.p.m. d'oxygène libre et une quantité de soufre vapeur correspondant à un taux de conversion de l'H<sub>2</sub>S en soufre égal à 59 %.

Cet effluent était refroidi à 150°C dans l'échangeur de chaleur pour condenser le soufre qu'il contient et utiliser une partie des calories dudit effluent pour le préchauffage du mélange de gaz acide et d'air. L'effluent refroidi était ensuite réchauffé à 250°C et envoyé dans le convertisseur catalytique CLAUS primaire. Le temps de contact entre le catalyseur à base d'oxyde de titane et l'effluent gazeux dans ledit convertisseur était égal à

environ 3 secondes et la température au sein du lit catalytique était de 300°C.

Le mélange réactionnel renfermant H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> et du soufre vapeur, issu du convertisseur CLAUS primaire était amené à traverser le convertisseur en phase "régénération" de la batterie de conversion catalytique pour réaliser un balayage du catalyseur chargé de soufre contenu dans ce convertisseur, ledit balayage étant réalisé à une température d'environ 300°C avec un temps de contact gaz/catalyseur d'environ 6 secondes. Le gaz chargé de soufre provenant du convertisseur en cours de régénération traversait alors le condenseur à soufre refroidi à la vapeur d'eau, dans lequel ledit gaz était refroidi à une température de 150°C environ et débarrassé du soufre qu'il contenait par condensation. Le gaz refroidi résultant, qui renfermait H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub> ainsi qu'une très faible quantité de soufre vapeur, était amené à passer dans le convertisseur catalytique en phase "réaction CLAUS" de la batterie de conversion catalytique fonctionnant à une température de 150°C, avec un temps de contact gaz/catalyseur égal à 6 secondes environ, pour former du soufre par réaction entre H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>, ledit soufre se déposant sur le catalyseur.

Les gaz résiduels s'échappant du convertisseur en phase "réaction CLAUS", étaient amenés à l'incinération catalytique et les fumées résultant de l'incinération, qui renfermaient SO<sub>2</sub> en très faible concentration comme seul composé du soufre, étaient rejetées à l'atmosphère par la cheminée.

Les gaz résiduels sortant de la batterie de conversion catalytique ne renfermaient plus que 800 v.p.m. de soufre total, à savoir H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, soufre vapeur et/ou vésiculaire, ce qui correspond à un rendement global de conversion de l'H<sub>2</sub>S en soufre égal à 99,6 %.

Après une durée de fonctionnement de 800 heures, dans les conditions précitées, l'effluent du réacteur d'oxydation catalytique en stoechiométrie CLAUS renfermait H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub> dans un rapport molaire H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub> égal à 2,02 et

conversion de 1'H<sub>2</sub>S égal à 56 %, le rendement global de conversion de 1'H<sub>2</sub>S en soufre étant alors de 99,4 %.

#### EXEMPLE 5 :

On traitait un gaz constitué, en volume, de 1 %  
5 d'H<sub>2</sub>S, 5 % d'H<sub>2</sub>O et 94 % de CO<sub>2</sub> en opérant à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé, avec utilisation d'un catalyseur consistant en un support de carbure de silicium imprégné d'un composé de fer et d'un composé du chrome et renfermant, comptés en poids de métal  
10 par rapport au poids du catalyseur, 3,2 % de fer et 0,35 % de chrome, ledit catalyseur étant activé par une sulfuration directe.

La préparation du catalyseur était réalisée comme suit. On imprégnait tout d'abord des grains de carbure de  
15 silicium, ayant une granulométrie comprise entre 0,8 mm et 1 mm et une surface spécifique BET de 78 m<sup>2</sup>/g, au moyen d'une solution d'un composé du fer et d'un composé du chrome en concentrations propres à fournir les quantités désirées de fer et de chrome dans le catalyseur résultant. Le produit  
20 imprégné obtenu était séché à température ambiante pendant 40 heures, puis à 120°C pendant 50 heures et ensuite soumis à une calcination à 500°C pendant 20 heures. Le produit calciné obtenu, renfermant les éléments fer et chrome sous la forme d'oxyde supportés sur le carbure de silicium, était  
25 ensuite traité soit à l'aide d'H<sub>2</sub>S dilué à la concentration de 1 % en volume dans un flux d'hélium soit par du soufre solide mélangé mécaniquement au catalyseur, la quantité de soufre représentant 6,2 % du poids dudit catalyseur. Ledit traitement était mis en oeuvre à 300°C pendant deux heures,  
30 afin d'amener les métaux fer et chrome sous la forme de sulfure constituant la phase active du catalyseur.

Le catalyseur sulfuré obtenu renfermait comme  
indiqué plus haut, 3,2 % en poids de fer et 0,35 % en poids de chrome et présentait une surface spécifique BET égale à  
35 76 m<sup>2</sup>/g.



La conversion de l' $\text{H}_2\text{S}$  était totale dès le début du traitement du gaz renfermant  $\text{H}_2\text{S}$  et la sélectivité en soufre était égale à 93 %.

#### EXEMPLE 6

5 On traitait un gaz acide pauvre en  $\text{H}_2\text{S}$ , ledit gaz étant constitué, en volume, de 95,5 % de  $\text{CO}_2$ , 4 % d' $\text{H}_2\text{O}$  et 0,5 % d' $\text{H}_2\text{S}$ .

10 Le traitement dudit gaz acide était réalisé à 100°C, température inférieure au point de rosée du soufre produit par l'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$  de ce gaz acide, en opérant dans une installation similaire à celle utilisée dans l'exemple 2 et en faisant appel à un catalyseur consistant en carbure de silicium, renfermant en poids 4 % de nickel et présentant une surface spécifique BET égale à 210  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ce catalyseur  
15 était préparé comme décrit dans l'exemple 2 et après sa calcination il était soumis à une réduction sous un courant d'hydrogène à 400°C pendant 10 heures.

Le gaz acide pauvre à traiter arrivait par le conduit d'amenée des gaz avec un débit égal à 2241  $\text{Nm}^3/\text{h}$  et  
20 une température d'environ 30 °C et était porté à une température de 80 °C dans l'échangeur monté sur ledit conduit, puis il était mélangé, par le piquage, avec 89,6  $\text{Nm}^3/\text{h}$  d'air et 1000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  d'un gaz inerte chargé de 55 % en volume de vapeur d'eau et porté à 100°C. La quantité de  
25 vapeur d'eau contenue dans le mélange final était d'environ 20 % en volume. Le mélange obtenu pénétrait dans le réacteur en phase d'oxydation avec une température de 86°C. Le temps de contact du mélange gazeux, passant dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, avec la couche de catalyseur  
30 contenue dans ledit réacteur était égal à 10 secondes. Le taux de conversion de l' $\text{H}_2\text{S}$ , dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, était égal à 100 %. A la sortie dudit réacteur, on évacuait un courant gazeux ayant une température d'environ 110°C et renfermant moins de 100 vpm de  $\text{SO}_2$ , lequel courant gazeux était acheminé vers un  
35 incinérateur avant son rejet à l'atmosphère.

Dans 1 réacteur opérant en phase de régénération/refroidissement, n injectait un gaz de

balayage consistant en azote aux fins de régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, puis de refroidissement du catalyseur régénéré, en opérant comme indiqué dans l'exemple 2. A la régénération sous azote, on

5 récupère la totalité du soufre déposé sur le catalyseur.

La présence de la quantité précitée de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel et plus généralement d'une quantité comprise entre 10 % et 50 % et notamment située entre 15 % et 30 % en volume, permet de prolonger

10 substantiellement dans le temps le maintien de l'activité désulfurante optimale du catalyseur. La vapeur d'eau joue le rôle de dispersant du soufre déposé sur le catalyseur et préserve ainsi l'accès des réactifs aux sites actifs du catalyseur.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé pour oxyder en soufre, par voie catalytique, l' $H_2S$  contenu en faible concentration dans un gaz, lequel procédé est du type dans lequel on fait passer ledit gaz renfermant  $H_2S$  avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire  $O_2 : H_2S$  allant de 0,05 à 10, au contact d'un catalyseur d'oxydation sélective de l' $H_2S$  en soufre constitué d'une phase catalytiquement active associée à un support, ladite phase active renfermant au moins un métal se présentant sous la forme d'un composé de métal ou/et à l'état élémentaire, et il se caractérise en ce que ledit support consiste en carbure de silicium.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase active associée au support de carbure de silicium pour constituer le catalyseur d'oxydation consiste en au moins un métal de transition, notamment un métal tel que nickel, cobalt, fer, cuivre, argent, manganèse, molybdène, chrome, titane, tungstène et vanadium, ledit métal se présentant sous la forme d'oxyde, de sel ou de sulfure ou/et à l'état élémentaire.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le support en carbure de silicium du catalyseur d'oxydation constitue au moins 40 % et plus particulièrement au moins 50 % en poids dudit catalyseur.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la phase active du catalyseur d'oxydation, comptée en poids de métal, représente 0,1 à 20 %, plus spécialement 0,2 à 15 % et plus spécialement 0,2 à 10 %.

déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote, prend des valeurs allant de 2 m<sup>2</sup>/g à 600 m<sup>2</sup>/g.

- 5 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caracté-  
risé en ce que le gaz renfermant de l'oxygène libre est  
utilisé en quantité propre à fournir un rapport molaire  
O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S allant de 0,1 à 7 et plus particulièrement de  
0,2 à 4.
- 10 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caracté-  
risé en ce que les temps de contact du milieu réaction-  
nel gazeux avec le catalyseur d'oxydation, dans les  
conditions normales de pression et de température, vont  
de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de  
15 1 seconde à 12 secondes.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caracté-  
risé en ce que l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S au contact du cata-  
lyseur est réalisée à des températures comprises entre  
20 30 °C et 1000 °C.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que  
l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S au contact du catalyseur est réali-  
sée à des températures comprises entre 180 °C et 1000 °C  
25 et plus spécialement entre 200 °C et 900 °C.
- 10- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que  
l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S au contact du catalyseur est réali-  
sée aux températures inférieures au point de rosée du  
30 soufre formé par ladite oxydation, lesdites températures  
étant comprises dans l'intervalle 30 °C à 180 °C et plus  
particulièrement dans l'intervalle 80 °C à 160 °C, le  
soufre formé se déposant sur le catalyseur.
- 35 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que  
le catalyseur d'oxydation, chargé de soufre, est soumis  
périodiquement à une régénération par balayage à l'aide  
à des températures comprises entre

- 200 °C et 500 °C et de préférenc entre 230 °C et 450 °C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à une température inférieure au point de rosée du soufre pour une nouvelle mise en oeuvre de l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz ayant une température inférieure à 180 °C.
- 12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caracté-  
risé en ce que la teneur en H<sub>2</sub>S du gaz à traiter est  
comprise entre 0,001 % et 25 % en volume et va plus par-  
ticulièrement de 0,01 % à 20 % en volume.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12,  
caractérisé en ce que, préalablement à la mise en oeuvre  
de l'oxydation, le catalyseur d'oxydation à support en  
carbure de silicium est activé par mise en contact avec  
du soufre, en quantité représentant un excès jusqu'à  
300 % molaire de la quantité correspondant à une  
sulfuration maximale du métal de la phase active du  
catalyseur d'oxydation, ladite mise en contact étant  
réalisée sous atmosphère inerte à des températures  
comprises entre 250°C et 400°C.
- 14- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12,  
caractérisé en ce que, préalablement à la mise en oeuvre  
de l'oxydation, le catalyseur d'oxydation à support en  
carbure de silicium est activé par mise en contact avec  
un mélange gazeux d'H<sub>2</sub>S et d'un gaz inerte, en opérant à  
des températures comprises entre 250°C et 400°C et  
pendant une durée comprise entre 1 heure et 15 heures  
pour réaliser une sulfuration maximale du métal de la  
phase active du catalyseur d'oxydation, ledit m'lange  
gazeux renfermant plus particulièrement 0,2 % à 30 %  
d'H<sub>2</sub>S en volume.
- 15- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9,  
caractérisé en ce que l'on met en oeuvre la réaction

d'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$  en stoechiométrie CLAUS en mettant en contact le gaz à traiter renfermant  $\text{H}_2\text{S}$ , en présence du catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium et à des températures comprises entre  $200^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  et plus particulièrement entre  $350^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ , avec une quantité contrôlée du gaz renfermant de l'oxygène libre pour former un effluent gazeux contenant  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{SO}_2$  dans un rapport molaire  $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$  sensiblement égal à 2:1 ainsi qu'une certaine quantité de soufre et en ce que l'on amène ledit effluent gazeux, après refroidissement et éventuellement séparation du soufre qu'il contient, au contact d'un catalyseur CLAUS pour former une nouvelle quantité de soufre.

16- Catalyseur pour l'oxydation sélective directe de l' $\text{H}_2\text{S}$  en soufre, du type comportant une phase catalytiquement active associée à un support, ledit support représentant au moins 40 % et plus particulièrement au moins 50 % du poids dudit catalyseur et ladite phase active renfermant au moins un métal se présentant sous la forme d'un composé de métal ou/et à l'état élémentaire, lequel catalyseur se caractérise en ce que ledit support consiste en carbure de silicium.

17- Catalyseur selon la revendication 16, caractérisé en ce que la phase active associée au support consiste en au moins un métal de transition, notamment un métal tel que nickel, cobalt, fer, cuivre, argent, manganèse, molybdène, chrome, titane, tungstène et vanadium, ledit métal se présentant sous la forme d'oxyde, de sel ou de sulfure ou/et à l'état élémentaire.

18- Catalyseur selon la revendication 16 ou 17 caractérisé en ce que la phase active du catalyseur d'oxydation, comptée en poids de métal, représente 0,1 à 20 %, plus particulièrement 0,2 à 15 % et plus spécialement 0,2 à 7 % du poids du catalyseur.

19- Catalyseur selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote, allant de 2 m<sup>2</sup>/g à 600 m<sup>2</sup>/g et plus spécialement de 10 m<sup>2</sup>/g à 300 m<sup>2</sup>/g.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: onal Application No

PCT/FR 95/01524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01B17/04 B01J27/224

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 422 999 (RHONE POULENC CHIMIE) 17 April 1991 see page 4, line 9; claims ---	1-12, 16-19
X	EP,A,0 543 752 (PECHINEY RECHERCHE) 26 May 1993 see the whole document ---	16-19
A	WO,A,87 02653 (ELF AQUITAINE) 7 May 1987 see the whole document ---	1-15
A	FR,A,2 511 663 (SOC. NAT. ELF AQUITIANE) 25 February 1983 cited in the application see the whole document ---	1,15
A	EP,A,0 134 594 (SHELL) 20 March 1985 see page 9, line 11 - line 33; claims 9-11 ---	1,15
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

1 6. 02. 96



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/01524

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD,A,129 037 (CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 28 December 1977 see the whole document ---	1-19
A	US,A,2 386 390 (W.C.FERNELIUS ET AL.) 9 October 1945 see page 2, line 15 - line 30; claims ---	1-19
A	WO,A,94 21555 (ELF AQUITAINE) 29 September 1994 see the whole document -----	1-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-422999	17-04-91	FR-A-	2652759	12-04-91
		CA-A-	2027015	10-04-91
		CN-A-	1054015	28-08-91
		JP-A-	3193140	22-08-91
		SU-A-	1837957	30-08-93
-----				
EP-A-0543752	26-05-93	FR-A-	2684092	28-05-93
		AU-B-	655086	01-12-94
		AU-B-	2853192	27-05-93
		FI-A-	925292	22-05-93
		JP-A-	5254816	05-10-93
		ZA-A-	9208947	17-05-93
-----				
WO-A-6702653	07-05-87	FR-A-	2589082	30-04-87
		CA-A-	1331081	02-08-94
		DE-T-	3690570	19-11-87
		GB-A, B	2193199	03-02-88
		JP-T-	63501562	16-06-88
		US-A-	4980146	25-12-90
		US-A-	5132098	21-07-92
-----				
FR-A-2511663	25-02-83	CA-A-	1208885	05-08-86
		DE-A-	3230553	31-03-83
		GB-A, B	2105315	23-03-83
		JP-A-	58036906	04-03-83
		NL-A-	8203223	16-03-83
		SU-A-	1291025	15-02-87
		US-A-	4479928	30-10-84
-----				
EP-A-0134594	20-03-85	AU-B-	569898	25-02-88
		AU-B-	3007384	10-01-85
		CA-A-	1232429	09-02-88
		DE-A-	3467748	07-01-88
		GB-A, B	2143225	06-02-85
		JP-C-	1765081	11-06-93
		JP-B-	4054603	31-08-92
		JP-A-	60036309	25-02-85
-----				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2386390	09-10-45	NONE	
WO-A-9421555	29-09-94	FR-A- 2702673	23-09-94
		CA-A- 2135906	29-09-94
		CN-A- 1105178	12-07-95
		EP-A- 0640058	01-03-95
		JP-T- 7509438	19-10-95
		NO-A- 944358	10-01-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. Internationale No

PCT/FR 95/01524

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C01B17/04 B01J27/224

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 422 999 (RHONE POULENC CHIMIE) 17 Avril 1991 voir page 4, ligne 9; revendications ---	1-12, 16-19
X	EP,A,0 543 752 (PECHINEY RECHERCHE) 26 Mai 1993 voir le document en entier ---	16-19
A	WO,A,87 02653 (ELF AQUITAINE) 7 Mai 1987 voir le document en entier ---	1-15
A	FR,A,2 511 663 (SOC. NAT. ELF AQUITAINE) 25 Février 1983 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,15
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  
  
1 Février 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  
  
16.02.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé  
  
Zalm, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No  
PC1/FR 95/01524

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 134 594 (SHELL) 20 Mars 1985 voir page 9, ligne 11 - ligne 33; revendications 9-11 ----	1,15
A	DD,A,129 037 (CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 28 Décembre 1977 voir le document en entier ----	1-19
A	US,A,2 386 390 (W.C.FERNELIUS ET AL.) 9 Octobre 1945 voir page 2, ligne 15 - ligne 30; revendications ----	1-19
A	WO,A,94 21555 (ELF AQUITAINE) 29 Septembre 1994 voir le document en entier -----	1-19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

D de Internationale No

PCT/FR 95/01524

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-422999	17-04-91	FR-A- 2652759	12-04-91
		CA-A- 2027015	10-04-91
		CN-A- 1054015	28-08-91
		JP-A- 3193140	22-08-91
		SU-A- 1837957	30-08-93
-----			
EP-A-0543752	26-05-93	FR-A- 2684092	28-05-93
		AU-B- 655086	01-12-94
		AU-B- 2853192	27-05-93
		FI-A- 925292	22-05-93
		JP-A- 5254816	05-10-93
		ZA-A- 9208947	17-05-93
-----			
WO-A-8702653	07-05-87	FR-A- 2589082	30-04-87
		CA-A- 1331081	02-08-94
		DE-T- 3690570	19-11-87
		GB-A, B 2193199	03-02-88
		JP-T- 63501562	16-06-88
		US-A- 4980146	25-12-90
		US-A- 5132098	21-07-92
-----			
FR-A-2511663	25-02-83	CA-A- 1208885	05-08-86
		DE-A- 3230553	31-03-83
		GB-A, B 2105315	23-03-83
		JP-A- 58036906	04-03-83
		NL-A- 8203223	16-03-83
		SU-A- 1291025	15-02-87
		US-A- 4479928	30-10-84
-----			
EP-A-0134594	20-03-85	AU-B- 569898	25-02-88
		AU-B- 3007384	10-01-85
		CA-A- 1232429	09-02-88
		DE-A- 3467748	07-01-88
		GB-A, B 2143225	06-02-85
		JP-C- 1765081	11-06-93
		JP-B- 4054603	31-08-92
		JP-A- 60036309	25-02-85
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der ; Internationale No

PCT/FR 95/01524

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-2386390	09-10-45	AUCUN	
WO-A-9421555	29-09-94	FR-A- 2702673	23-09-94
		CA-A- 2135906	29-09-94
		CN-A- 1105178	12-07-95
		EP-A- 0640058	01-03-95
		JP-T- 7509438	19-10-95
		NO-A- 944358	10-01-95